

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-234810

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>  
D 01 F 6/62

識別記号 庁内整理番号  
3 0 1 H 7199-4L  
3 0 2 Z 7199-4L  
3 0 6 E 7199-4L

⑬ 公開 平成3年(1991)10月18日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 低収縮ポリエステル繊維の製造方法

⑮ 特 願 平2-24768

⑯ 出 願 平2(1990)2月2日

⑰ 発 明 者 前 田 裕 平 静岡県三島市4845番地(町、丁目表示なし) 東レ株式会社三島工場内

⑱ 発 明 者 笹 本 太 静岡県三島市4845番地(町、丁目表示なし) 東レ株式会社三島工場内

⑲ 発 明 者 福 原 基 忠 静岡県三島市4845番地(町、丁目表示なし) 東レ株式会社三島工場内

⑳ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

低収縮ポリエステル繊維の製造方法

2. 特許請求の範囲

エチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステルを5500 m/分以上で紡糸するに際し、重合触媒として、アンチモン金属量として30~150 ppmのアンチモン化合物とゲルマニウム金属量として5~120 ppmのゲルマニウム化合物を併用して得たポリエステを用いることを特徴とする低収縮ポリエステル繊維の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、低収縮ポリエステル繊維の製造方法、さらに詳しくは5500 m/分以上の高紡糸速度で安定して低収縮ポリエステル繊維を得る方法に関するものである。

[従来の技術]

ポリエチレンテレフタレート繊維は高強度、

高ヤング率、熱寸法安定性に優れた繊維であり、衣料用、産業資材用などに広く使用されている。しかも最近、高速紡糸を適用することにより、従来必要であった延伸・熱処理工程を省略した、低コスト化が可能となり、ますます重要性を増している。しかも、紡糸速度5500 m/分以上の高速紡糸により得られるポリエステル繊維は、易染色性、低ヤング率などの特性のほか、従来に比べて低収縮率に比較して熱収縮率が極めて低いという特徴をもつ。

熱収縮率が低いポリエステル繊維は、各用途において極めて優れた特性を発揮し、風合改善や高品位布帛を作るのに適した素材である。例えば強撚糸とした場合は、織物としたあとのシボ発現時の織物の収縮がおさえられ、シボが細かく均一となり優れた外観・風合いを示す。また、裏地用織物のタテ糸として用いた場合には、染色、仕上げセットなどの高温でも織物の収縮による風合いの粗硬化が抑制され、ソフトな風合いを維持することが出来る。さらに、椅子

貼りやカーテンなどの建築用繊維として用いた場合にも、熱処理などによって形態が保持されやすく、成形時のトラブルや目地の変形などを最小限に留めることができる。

以上のごとく、高速紡糸により得られるポリエステル繊維は熱収縮率が低いために、従来の繊維では得られない特徴をもった高次加工製品を生み出すことができる。

ところが、上記の優れた面をもつ一方で、紡糸速度を高速化するに従って紡糸工程での糸切れが増大し易いという問題を有している。また、従来の低速紡糸と比較すると、糸切れが生じた時の影響が紡糸速度が高くなるに従い大きくなる。

即ち、糸切れが隣接する糸条へ波及し易くなったり、また糸切れを生じた錘を再度糸かけして復旧するのに余計な時間を要するなど、糸切れによる生産性の低下が大きくなるためである。従って高速紡糸においては従来にも増して糸切れの発生頻度の少いことが操業安定性を確保す

— 3 —

ルシウムを析出させて、低せん断時に高粘性を発現するポリマとすることによって紡糸性を上げる試みがみられるが、逆に析出粒子が異物欠陥となりやすく、また、紡糸時に紡糸バック内のフィルタに異物が捕捉されるため紡糸圧力上昇が大きく、バック寿命を短くしてしまう。

特開昭62-187726、206018、238815号各公報にはポリエステル製造時にホスホン酸化合物を添加することにより、他の触媒と反応して析出粒子を生成させ、物性を向上させることで糸切れを減少させようとの試みがなされたが、上記と同様の理由により析出粒子による悪影響を回避することはできない。

また、特開昭63-303113、303114、304024号各公報には、より低温で濃染可能な高速紡糸繊維を得るために、結晶化エンタルピーが特定の範囲となるポリエステルを用いることが記載されている。具体的には重合触媒として酸化ゲルマニウムなどの周期律表第4属の金属化合物を用いることにより、前記ポリエステルが得られ

— 5 —

る上で必要不可欠である。

かかる問題を解決するために、紡糸温度、冷却条件などの紡糸条件の適正化や紡糸口金下の加熱筒、紡糸口金などの構造が種々提案されてきているが、これらの方法では限度があり、糸切れ回数を大きく減少させることはできない。また、この問題をポリマの改善により解決しようとする試みも見られる。特開昭56-96913号公報、特開昭57-42920、42921、51814、51815号各公報には、高速紡糸における繊維形成時の分子配向下での結晶化を抑制するために、アンチモン化合物と金属カルボン酸塩を重合時に添加、あるいはアンチモン化合物をエステル化反応時と重合時に分割して添加する方法を用いているが、アンチモン化合物が重合時や紡糸時に還元され金属アンチモンとなり、異物欠陥となって糸切れを引き起すため、これらの方法によって得られる糸切れ減少効果は小さい。

一方、特開昭61-43653、47729、111358、239016号各公報には、ポリエステル中にリン酸カ

— 4 —

ると示されている。しかしながら、酸化ゲルマニウムは触媒として高価なばかりでなく、高速紡糸繊維の優れた特性である熱寸法安定性を低下させてしまうのである。これは、ゲルマニウム触媒はエーテル生成反応を促進するためジエチレングリコールを副生し、これがポリエチレンテレフタレート主鎖中に共重合されるために結晶性を低下せしめ、ひいては収縮率を増大させてしまうのである。

以上のごとく、従来の技術によってはポリマを改質することによって高速紡糸における糸切れを防ぐことは実現されていないのが現状である。

一方、ポリエステルの重合触媒としてアンチモン化合物とゲルマニウム化合物を併用したケースは、特公昭47-6744、39239、特公昭48-13707、38477、38478、38479、特公昭49-6197号の各公報に記載されている。これらはいずれもアンチモン化合物を触媒に用いた際の欠点である色調を改善したものや、逆に特殊な色調を表現することが目的であり、高速紡糸におけ

— 6 —

る糸切れ減少や、低収縮化についての配慮がまったくなされておらず、低収縮ポリエステル繊維は得られていない。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明者らは寸法安定性が良好な繊維を高速紡糸により安定して製造することを目的として、ポリマから根本的に鋭意検討し、本発明の低収縮繊維の製造方法に到達したものである。

〔課題を解決するための手段〕

前記した本発明の目的は、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルを5500 m/分以上で紡糸するに際し、重合触媒として、アンチモン金属量として30~150 ppmのアンチモン化合物とゲルマニウム金属量として5~120 ppmのゲルマニウム化合物を併用して得たポリエステルの用いることを特徴とする低収縮ポリエステル繊維の製造方法によって達成できる。

本発明のポリエステルとはエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル

— 7 —

低収縮化の阻害因子であるジエチレングリコール量などポリマ特性に悪影響を及ぼすことなく、上記異物の減少が図れることを見出した。

従って、本発明では重合触媒としてアンチモン化合物とゲルマニウム化合物を併用する必要がある。通常の重合時間と目標の重合度のポリマを得るにはアンチモン化合物のみでは使用量の減少には限界があり、そのため金属アンチモンの減少には自ずから限界がある。又、ゲルマニウム化合物のみではジエチレングリコール量が増加し、糸の寸法安定性が悪化する。

重合触媒として用いられるアンチモン化合物としては三酸化アンチモン、五酸化アンチモンが好ましく、ゲルマニウム化合物としては二酸化ゲルマニウムが好ましく用いられる。本発明のポリエステル繊維に含まれるアンチモン化合物の量はアンチモンとして30~150 ppmである必要がある。アンチモン化合物の量が30 ppm未満では重合反応性を保つためには併用するゲルマニウム化合物を多量に用いなくてはなら

— 9 —

をいう。ポリエステルとしては、低収縮化を実現するために、副生ジエチレングリコール以外の第3成分の共重合は実質的にしていないことが好ましい。ただし、制電剤などの他のポリマや、つや消し剤、導電剤、セラミックなどの粒子の添加は、低収縮化に影響を及ぼさないので、好ましく使用される。

本発明者らは、熱寸法安定性を良好に保ちつつ繊維製造時の糸切れ頻度を少なくする要因について鋭意検討を行なった。その結果、糸切れを引き起こしているのは糸中の欠陥、特に触媒に起因する粒子であることをつきとめた。

さらにこれらの粒子のうちでも特に重合触媒として利用するアンチモン化合物から還元によって生成する金属アンチモンが高速紡糸における製糸性に悪影響を与えることを見出したのである。

そこでこの金属アンチモンの減少について鋭意検討した結果、重合触媒としてアンチモン化合物とゲルマニウム化合物を併用することで、

— 8 —

コストが高くなるばかりでなく、ジエチレングリコール量が高くなり、寸法安定性が低下する。また、アンチモン化合物の量が150 ppmを越えるとゲルマニウム化合物の併用によって金属アンチモンの減少をはかることができず、高速紡糸における製糸性が悪化してしまう。又ゲルマニウム化合物の量はゲルマニウムとして5~120 ppmである必要がある。ゲルマニウム化合物の量が5 ppm未満では、重合反応性を保つために使用するアンチモン化合物量のアンチモン量を150 ppm以下とすることはできない。又、ゲルマニウム化合物のゲルマニウム量が120 ppmを越えると製造コストが大巾にアップするだけでなく、ジエチレングリコール量が多くなり寸法安定性が悪化する。かかる観点からアンチモン化合物のアンチモン量は40~120 ppmが好ましく、80~120 ppmがさらに好ましい。又、ゲルマニウムの量は5~80 ppmが好ましく、6~30 ppmがさらに好ましい。

— 10 —

本発明のポリマの製造方法は直接重合方法によってもジメチルテレフタレートを介した製造方法、いわゆるDMT法によっても得られる。DMT法によって製造する場合には、そのエステル交換反応触媒としてはマンガン化合物を使用することが好ましい。なお、リチウム化合物やマグネシウム化合物などはポリエステル中に粒子を生成するので好ましくない。

すなわち、上述の如く本発明においては重合触媒として利用するアンチモン化合物の還元により生成するアンチモン金属の量を極力減少させることが本発明の目的である熱寸法安定性の良好なポリエステル繊維を安定した製糸状態で得るために重要なのである。

本発明者らの研究によると重合触媒として用いたアンチモン化合物の還元により生成するアンチモン金属の量を紡糸後の繊維の状態で5ppm以下とすることが高速度紡糸における糸切れの減少に効果的であり、好ましくは3ppm以下である。かかるアンチモン金属の減少のため

- 1 1 -

が好ましい。また、該粒子は、エチレングリコールなどの分散媒中で、上記一次粒径の10~4000倍の径を有し、かつ0.5mm以下の粒子とともに攪拌したのちに、濾過、デカンテーション、その他の方法で粗大粒子を除去し、ポリエステルの製造反応中に添加することが、粒子の凝集を防止するために、好ましく採用される。

また、該スラリー中には、ポリマ中での粒子の再凝集を防ぐために、リン化合物およびアンモニアまたは低級アミン化合物からなる分散剤を使用することが、さらに好ましい。

本発明におけるポリエステルの極限粘度IVは0.55以上であることが好ましい。IVが0.55未満では、重合時の溶解せん断応力が低いため、ポリマ中に添加された粒子が凝集してしまい、粗大粒子となり糸切れを引起しやす。また、本発明におけるポリエステルのジエチレングリコール量は1.2wt%以下が好ましい。1.2wt%を越えると、収縮率の上昇が大きくなってしま。う。

- 1 3 -

重合条件(時間・温度)を厳密に制御することが好ましく、さらに紡糸時に熔融ポリマの異常滞留域が極力無いよう配慮することや、反応槽や配管、バック部品にクロムメッキやテフロンコーティング等を行ない還元反応によるアンチモン金属の析出を抑制することが好ましい。

次に、本発明では、上記重合触媒を用いて得たポリエステルの紡糸速度5500m/分以上の高速度で得ることが必要である。該ポリエステルを用いたとしても、紡糸速度が5500m/分未満で紡糸したのでは、優れた低収縮率を得ることができない。本発明でいう低収縮率とは、沸騰水収縮率で3.5%以下の糸を指す。さらに高性能の低収縮率を得るためには、紡糸速度として6000m/分の以上の条件を採用することが好ましい。

本発明では、前述のようにポリエステル中に粒子を添加することができるが、5500m/分以上の高速度紡糸で糸切れを減少させるためには、原料粒子の平均一次粒径が2μ以下であること

- 1 2 -

本発明のように、5500m/分以上の高速度紡糸においては、糸切れ防止の見地から紡糸バック内に異物濾過用フィルタは必須である。この場合、フィルタとしては絶対濾過径20μ以下の金属繊維不織布フィルタが好ましく採用される。また、濾過精度向上のためには絶対濾過径10μ以下とすることがさらに好ましい。

#### [実施例]

以下実施例により本発明を更に詳細に説明する。

なお実施例中の物性は次の様にして測定した。

A. ポリマー中及び繊維中の金属量(アンチモン、ゲルマニウム、リン量など)は蛍光X線法により求めた。

B. ジエチレングリコール量

試料をアルカリ分解した後、ガスクロマトグラフィを用いて定量した。

C. 沸騰水収縮率ΔSW

試料をカセ状にとり、20℃、65%RHの温調室に24時間以上放置したのち、試料の0.1

- 1 4 -

$g/d$ に相当する荷重をかけて測定した長さ  $l_0$  の試料を、無張力状態で98℃沸騰水中に15分放置したのち、沸騰水から取り出し前記温調室で4時間放置し、再び上記荷重をかけて測定した長さ  $l_1$  から次式により算出した。  

$$\Delta SW = (l_0 - l_1) / l_0 \times 100 (\%)$$

## D. 平均一次粒子径

BET方法で測定した。

## E. スラリー中粒子平均径

光透過式遠心沈降型粒度分析器（島津製作所C P-2型）で測定した。

## F. ポリマ中の凝集粗大粒子

5mgのポリマを2枚のカバーガラス間にはさみ320℃にて直径15mm程度に溶融プレスし、急冷した後、顕微鏡観察し、複数個の一次粒子同志が凝集し、粒径の粗くなった部分を凝集粗大粒子と判定した。

粒子の分散性については、1mm<sup>2</sup> 存在する平均一次粒子径の4倍を越す大きさの凝集粗大粒子を観察して次のように判定した。

— 15 —

$\eta_0$  : 溶媒の粘度

$t$  : 溶液の落下時間 (秒)

$d$  : 溶液の密度 ( $g/cm^3$ )

$t_0$  : O C P の落下時間 (秒)

$d_0$  : O C P の密度 ( $g/cm^3$ )

## H. アンチモン金属量

ポリマ40gをオルソクロロフェノール (O C P) 500 mlに溶解し遠心分離 (12,000rpm  $\times$  2hr) 後、洗浄、乾燥する。得られた遠沈粒のスペクトルをX線回折装置により測定し、スペクトルから金属アンチモンを定量する。

## I. 絶対濾過径

J I S-B 8356の方法によりフィルターメディアを透過したガラスビーズの最大粒径をいう。

## J. 糸切れ回数

約5トンの紡糸中の紡糸糸切れの回数から1トン当たりの糸切れ回数を求めた。2回/トン以下の場合、安定製糸性にすぐれると考

— 17 —

1級：平均一次粒子径の4倍を越える大きさの凝集粗大粒子が10個/mm<sup>2</sup> 未満である。

2級：平均一次粒子径の4倍を越える大きさの凝集粗大粒子が10個/mm<sup>2</sup> 以上30個/mm<sup>2</sup> 未満存在する。

3級：平均一次粒子径の4倍を越える大きさの凝集粗大粒子が30個/mm<sup>2</sup> 以上50個/mm<sup>2</sup> 未満存在する。

4級：平均一次粒子径の4倍を越える大きさの凝集粗大粒子が50個/mm<sup>2</sup> 以上存在する。

## G. 極限粘度 (IV)

温度25℃においてオルソクロロフェノール (以下O C Pとする) 10mlに対し試料0.8gを溶解し、オストワルド粘度計を用いて相対粘度 ( $\eta_r$ ) を下式により求め、更にIVを算出する。

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = t \times d / t_0 \times d_0$$

$$IV = 0.0242 \eta_r + 0.2634$$

$\eta$  : ポリマ溶液の粘度

— 16 —

える。

## K. バック圧力上昇

紡糸初期からポリマ通過量200kg時点までの紡糸バック圧力上昇を求めた。

## 実施例1

平均一次粒子径0.35 $\mu$ mの二酸化チタン12部にリン酸0.4部、トリエチルアミン0.4部、エチレングリコール100部および粒子径100 $\mu$ mのガラスビーズ150部を、タービン翼を備えた攪拌装置に仕込み、2500rpmで3時間30分攪拌した。攪拌終了後、400メッシュの金網でガラスビーズを分離除去して二酸化チタンのエチレングリコールをスラリーを得た。スラリー中の二酸化チタンの平均径は0.4 $\mu$ mであった。

テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール50.2部に酢酸マンガン4水塩0.035部を添加し、常法によりエステル交換反応を行なった。次いで得られた生成物にリン酸を0.009部加えた後 (Pとして29ppm)、二酸化ゲルマニウム0.0025部 (Geとして17ppm) を加え、

— 18 —

さらに三酸化アンチモン0.0125 (S bとして104 ppm)、および前述した二酸化チタンのエチレングリコールスラリー3部を加えて3時間5分重縮合反応を行なった。(重合温度285℃)

得られたポリマの極限粘度(IV)は0.67、ジエチレングリコール量0.7 wt%であった。又、得られたポリマ中のアンチモン量は100 ppm、ゲルマニウム量は10 ppm、リン量は20 ppmであった。本ポリマ中のアンチモン金属量は0.3 ppmであった。

また、得られたポリマ中の粒子の分散状態を観察したところ凝集粗大粒子は3個/mm<sup>2</sup>であり良好な分散状態であった。

上述のポリマを160℃で4時間乾燥した後、エクストルダ型紡糸機で紡糸温度298℃にて紡糸した。この際フィルタとして絶対濾過径7μの金属不織布を用い、口金は0.2mmφの丸孔を用いた。又ポリマ配管及びバック部品のポリマと接触する部分にクロムメッキをほどこすとともに、チムニー用空気は1μのフィルタにて

濾過し使用した。口金から吐出した糸を長さ25cm、内径25mmφ、温度300℃の加熱筒で徐冷後チムニー冷却風をあて冷却固化させ、給油した後、交絡を付与し、表-1に示す紡糸速度で引取り、巻取張力0.21g/dで巻取り、75デニール36フィラメントのポリエステル繊維を得た。この繊維をグランド糸とし、ポリエステル加工糸をフロント糸としてレースカーテンとしてトリコット模様編みを行ない、仕上げセットを行なった。得られたレースの模様を肉眼判定した結果を表-1に示す。

表-1から明らかなように、No 2~4の本発明の製造方法の場合、糸切れ回数、バック圧力上昇を低く抑えつつ、低収縮ポリエステル繊維を得ることができる。また、本繊維のレースカーテン外観は良好なものであった。

一方、紡糸速度が5500m/分に満たないNo 1の場合、収縮率が高く得られるカーテン外観は、繊維が収縮してしまうため、模様が崩れる結果となった。

- 19 -

- 20 -

表 - 1

No	紡糸速度 (m/分)	沸騰水 収縮率 (%)	糸切れ回数 (回/t)	バック圧力 上昇 (kg/cm <sup>2</sup> )	カーテン外観
1	5400	5.5	0.4	5	柄が壊れる
2	5800	3.5	0.2	4	ほぼ良好
3	6200	3.1	0.4	5	良好
4	7000	2.6	0.8	6	良好

## 実施例 2

実施例1のNo 3において、ポリマの製造に際して、添加する三酸化アンチモンおよび二酸化ゲルマニウム量を変更し、IV 0.67のチップを得た。該チップから、No 3と同様にしてポリエステル繊維を得、さらにレースカーテンを得た。結果を表-2に示した。

表-2から明らかなようにアンチモン量が150 ppmを越えるNo 5、11では糸中のアンチモン金属量が多く、高速紡糸での糸切れが多発し、バック圧力上昇が激しくなるのがわかる。また、アンチモン量が30 ppm未満のNo 8はゲ

ルマニウム量111 ppmなので重合反応性が悪く、IV 0.67に到達するのに4時間を要した。一方、アンチモン量は30 ppm未満とし、それに伴ないゲルマニウム量を180 ppmと多く添加したNo 9はジエチレングリコール量が増加し、沸騰水収縮率が高く、カーテン外観が不良であった。さらに、ゲルマニウム量を5 ppm未満としたNo 10はアンチモン量が150 ppm以下では重合反応性が悪く、これを向上するためにアンチモン量を増やしたのが前述のNo 11であるが、アンチモン金属が多量に析出した。

本発明の目的は、重合触媒として、アンチモン金属として30~150 ppmのアンチモン化合物とゲルマニウム金属として5~120 ppmのゲルマニウム化合物を併用して得たNo 6、7のみで達成された。

(以下余白)

- 21 -

- 22 -

表 - 2

No.	添 加 量				ジエチレン リコール量 (wt.%)	重合反応時間	アンチモン金 属量 (ppm)	沸騰水収縮率 (%)	糸切れ回数 (回／t.)	バック圧力上昇 (kg／㎠)	カーテン外観
	取 扱 部		金属(ppm)								
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	Sb	Ge							
5	0.021	0.0025	175	17	0.65	3：10	7	3.0	5.4	36	良 好
6	0.016	0.0025	134	17	0.65	3：20	1	3.1	0.6	6	良 好
7	0.005	0.013	42	90	0.70	3：30	0	3.0	0.0	4	良 好
8	0.003	0.016	25	111	1.05	4：00	0	3.5	0.8	5	ほぼ良好
9	0.003	0.026	25	180	1.50	3：30	0	4.0	0.4	7	糸がぬれる
10	0.016	0.0005	134	3.5	0.65	4：20	3	3.1	1.7	13	良 好
11	0.0125	0.0005	175	3.5	0.65	2：50	8	3.0	8.8	59	良 好

- 23 -

## 〔発明の効果〕

本発明は、高速紡糸において特定の触媒組成をもつポリエステルを用いることにより、はじめて熱寸法安定性に極めて優れたポリエステル繊維を、重合反応性を損なうことなく、かつ安定した製糸性をもって紡糸することが可能となった。この原糸は、カーテンなど建築用繊維として優れた形態安定性を示すだけでなく、強燃用途、裏地用タテ糸用途などに適用すると、従来得られなかったシボ質、ソフト性を発揮する。さらにこれら以外にも、低収縮性を必要とするあらゆる分野に極めて好適に用いることができる。

特許出願人 東レ株式会社

- 24 -

-53-